



NORGE

[NO]

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] 02. UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR 147365

(51) Int. Cl. A 23 K 1/18, C 09 B 61/00

(21) Patentsøknad nr 803582

(22) Inngivelsesdag 27.11.80

(24) Løpedag 27.11.80

(62) Avdekket/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver JAN RAA,  
Bamsestien 7, 9000 Tromsø,  
FRANK HANSEN,  
B 602, Stud.heimen Breivang,  
Boks 208, 9000 Tromsø.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringssdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 28.05.82

(44) Utlegningsdag 20.12.82

(72) Oppfinner Søkerne.

(74) Fullmektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,  
Onsagers Patentkontor, Oslo.

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE TIL FREMSTILLING AV  
ASTAXANTHIN I EN FORM SOM ER EGNET  
FOR INNLEMMELSE I FOR FOR OPPDRETTFISK.

(57) Sammendrag Fremgangsmåte for ekstraksjon av fargestoffet astaxanthin, som skal anvendes som fargekilde ved oppdrett av laksefisk, fra rekeavfall eller krill, hvorved slikt råstoff i fersk eller syrekonservert form blandes en eller flere ganger med vegetabilsk eller marin triglyceridolje med temperatur på 100 - 250 °C, fortrinnsvis 150 °C, og deretter presses for å oppnå en olje som er anriket med astaxanthin.

(56) Andre publikasjoner Ingen.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av astaxanthin fra astaxanthinholdig materiale fra maritime krepsdyr, f.eks. rekeavfall eller krill, i en form som er egnet for innlemmelse i fôr for oppdrettfisk.

Biproduktet etter rensing av reker er hoder og skall. Denne blanding utgjør årlig ca. 16.000 tonn i Norge. Mesteparten behandles som avfall som fabrikkene betaler for å kunne dumpe på fylling. Noe rekeavfall brukes derimot som tilskudd til fiskefôr, særlig i sluttforingsfasen, for å gi laksefisk den ønskede rødfarge i kjøttet. Rødfargen skyldes karotenoidet astaxanthin som laksefisker kan oppta fra rekeskallet og avleire i muskelen. Det er det samme fargestoff som gir viltlevende laksefisk rødfarget muskel.

Rekeavfallet i Norge inneholder så mye astaxanthin at det teoretisk ville kunne dekke behovet for slik farge til alle norske dambruk. Når bare en liten del brukes på denne måten, skyldes det praktiske vanskeligheter som f.eks. at det råtner fort, at det er vanskelig å male i så små biter at det kan blandes inn i våtfôr uten at våtpelletts faller fra hverandre, og at det er voluminøst. Dessuten varierer innholdet av astaxanthin i rekeavfall betydelig fra fabrikk til fabrikk og innen samme fabrikk fra dag til dag. Det er derfor vanskelig å foreskrive en bestemt minimal innblandingsprosess som sikrer god farge. Disse ulempene med bruk av rekeskall som pigment-kilde har åpnet for betydelig salg av et industrielt fremstilt fargestoff, cantaxanthin, til norske dambruk. Dette kan kjøpes som tørt pulver som kan blandes i fôr i foreskrevet mengde. Astaxanthin er imidlertid å foretrekke da det er laksens naturlige pigment og gir mer stabil farge enn cantaxanthin. Det har imidlertid hittil ikke vært mulig økonomisk å fremstille astaxanthin i en form som er egnet for innlemmelse i våtfôr, slik det er nevnt ovenfor.

Man ville kunne tenke seg å ekstrahere astaxanthinet fra råstoffet, idet astaxanthin er oppløselig i oppløsningsmidler som f.eks. aceton, ethanol, eter, heksan og bensin.

Men hvis astaxanthinet senere skal brukes i fôr eller matvarer, må oppløsningsmidlene dampes bort. Dette er kostbart.

Hensikten med den foreliggende oppfinnelse er derfor å skaffe en økonomisk og enkel fremgangsmåte til fremstilling av astaxanthin fra astaxanthinholdig råstoff, f.eks. rekeavfall eller krill, i en form som er egnet for innlemmelse i fôr for oppdrettffisk.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen går ut på at råstoffet blandes en eller flere ganger med vegetabilsk eller marin triglyceridolje for ekstraksjon av astaxanthinet, hvorefter råstoffet presses for utvinning av den astaxanthin-anrikede olje. Denne olje kan direkte tilsettes fiskefôr i en mengde som kan justeres i forhold til astaxanthininnholdet i oljen.

Da en triglyceridolje er forholdsvis viskøs, vil den ikke trenge inn i rekeskallet i ønsket grad for effektiv ekstraksjon. Dessuten er fargestoffet i rekeskall oppløst i fettdråper som er omgitt av vannkapper. Slike vannkapper vil avstøte oljen og derfor være en barriere som vil hindre oljen i å komme i kontakt med de fettdråper i rekeskallet som inneholder astaxanthin. Ifølge en videreutvikling av den foreliggende oppfinnelse blir derfor råstoffet før ekstraksjonen forbehandlet med et middels polart oppløsningsmiddel, f.eks. propionsyre, for sprekning av vannkappen rundt de fettdråper astaxanthinet er oppløst i.

Ved lav temperatur er ekstraksjonsgraden lav. Det foretrekkes derfor å utføre ekstraksjonen ved temperaturer på 100-250°C, fortrinnsvis ved ca. 150°C. Eventuelt kan forbehandlingen og ekstraksjonen finne sted samtidig i olje med temperatur over 100°C.

Der er utført forsøk med oppvarming av soyaolje inneholdende 128 mg astaxanthin pr. liter. Oljen ble oppvarmet til forskjellige temperaturer, og det gjenværende astaxanthininnhold ble målt spektrofotometrisk etter avkjøling til værelsestemperatur og dessuten etter en ny oppvarming og avkjøling. Resultatet er vist i tabell 1.

Tabell 1

Gjenstående astaxanthininnhold i ml/g i en olje som opprinnelig inneholdt 128 ml/g

Oppvarming til (°C):	120	130	140	150	160	170	180	190	200
En oppvarming	127	125	125	124	124	123	100	92	88
To oppvarminger	123	123	115	114	118	100	90	82	67

Som det vil ses av tabell 1, må astaxanthin anses å være stabilt i olje ved temperaturer på opptil ca. 170°C.

Råstoffet kan være avfall (hoder og skall) fra maskinell eller manuell rensing av reker, eller det kan være krill. Dette avfall kan først presses i en konvensjonell fiskemel-presse for fjerning av vann og økning av konsentrasjonen av tørrstoff og farge i avfallet. Da rekeskall er lett beder-velig, kan massen konserveres ved iblanding av uorganisk syre eller organisk syre (f.eks. propionsyre, maursyre eller eddik-syre) til pH-verdien blir lavere enn 5. Syrene bidrar til konservering, men fører også til kjemisk oppløsning av kalken i skallet uten at fargestoffet kommer fri. Dette kommer til uttrykk ved at konsentrasjonen av astaxanthin pr. vektenhet presskake av rekeavfall øker, se tabell 2.

Tabell 2 viser forøvrig at astaxanthin er stabilt i surt rekeavfall. En organisk syre bidrar dessuten til at astaxanthinet ekstraheres lettere fra rekeskallet fordi den som middels polart stoff har en viss overflateaktiv virkning. Ferskt eller med syre blandet rekeskall kan deretter blandes med varm vegetabilsk eller marin triglyceridolje, som etter en egnet blandingstid presses ut igjen som astaxanthinanriket olje.

Når olje med en temperatur på f.eks. 150°C tilføres rekeskall, vil vannet i skallet sprutkoke og fettiråpene med astaxanthin derved komme i direkte kontakt og blande seg med den tilsatte olje. Etter en slik behandling av rekeav-fallet med varm olje presses blandingen i en egnet presse, slik at oljen med farge kommer fri. For oppnåelse av en effektiv ekstraksjon kan den utpressede olje (etter ny oppvarming)

147365

4

Tabell 2

Astaxanthininnhold i presskake av ensilert rekeskall, lagret i opptil 21 d ved 4-5°C, og fordeling av diester, monoester og fritt astaxanthin.

Lagringstid (d)	mg astaxanthin pr. kg våtvekt	Herav som		
		diester %	astaxanthin- monoester %	fritt astaxanthin %
0	175	69,5	22,5	8
2	271	-	-	-
6	287	-	-	-
21	274	64	28	8

blandes med presskaken og blandingen presses på ny. Da astaxanthin er stabilt i varm olje, kan den samme olje brukes til å ekstrahere flere porsjoner rekeskall, slik at konsentrasjonen av farge i olje blir svært høy. For produksjon av olje med standardisert konsentrasjon av astaxanthin kan forskjellige oljeekstrakter blandes og eventuelt fortynnes.

Da den olje som brukes ved ekstraksjonen, i seg selv utgjør et næringsmiddel, kan den astaxanthinanrikede olje anvendes direkte for innblanding i fôr for oppdrettsfisk.

#### Eksempel

100 kg rekeavfall som eventuelt kan ha fått tilsatt 10 liter saltsyre og 1,5 liter propionsyre, blandes med 200 l soyaolje (en triglycerid-olje) med en temperatur på 150°C og presses i en fiskemelpresse etter 10 minutters blanding. Konsentrasjonen av astaxanthin i den utpressede olje vil være avhengig av konsentrasjonen i rekeskallet. Ved bruk av ensilert rekeskall har man oppnådd en konsentrasjon på 445 mg astaxanthin pr. liter olje, og med ferskt rekeskall en konsentrasjon på 339 mg astaxanthin pr. liter olje.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til fremstilling av astaxanthin fra astaxanthinholdig materiale fra maritime krepsdyr, f.eks. rekeavfall eller krill, i en form som er egnet for innlemmelse i fôr for oppdrettsfisk, k a r a k t e r i s e r t v e d at råstoffet blandes en eller flere ganger med vegetabilsk eller marin triglycerid-olje for ekstraksjon av astaxanthinet, hvorefter råstoffet presses for utvinning av den astaxanthin-anrikede olje.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at råstoffet forbehandles med et middels polart oppløsningsmiddel, f.eks. propionsyre, for sprengning av vannkappen rundt de fettdråper astaxanthinet er oppløst i.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at ekstraksjonen foregår ved temperaturer på over 100°C, fortrinnsvis ved ca. 150°C.